

ФАЗЫЛОВА ДИНА ИЛЬДАРОВНА

**РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
РЕЗИН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДРЕВЕСНЫХ
НАПОЛНИТЕЛЕЙ И ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ**

05.17.06 - Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский государственный технологический университет» (ГОУ ВПО «КГТУ»)

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Зенитова Любовь Андреевна

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Хозин Вадим Григорьевич

доктор технических наук, профессор
Сысоев Владислав Александрович

Ведущая организация: ГОУ ВПО «Вятский государственный университет», г. Киров

Защита состоится «3» октября 2010 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет» по адресу 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д.68, зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет».

Электронный вариант автореферата размещен на официальном сайте Казанского государственного технологического университета (www.kstu.ru).

Автореферат разослан «1» октября 2010 г.



Ученый секретарь
диссертационного совета

Черезова

Е.Н. Черезова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время социальные и экономические достижения любой страны во многом определяются развитием производства полимеров. Однако их производство связано с большим количеством энергетических, материальных и трудовых затрат. В тоже время необходимость повышения качества выпускаемых изделий требует создания новых композиционных материалов и усовершенствование существующих. Свойства полимерных композиционных материалов (ПКМ) могут быть значительно улучшены, а изделия на их основе экономичнее при введении в них разнообразных наполнителей и модификаторов. Натуральные волокна, материалы бумажных, деревообрабатывающих и целлюлозных производств в настоящее время являются объектами повышенного внимания разработчиков ПКМ. В значительной мере это относится к пробковой крошке, являющейся отходом строительных, обувных и протезных производств. Существующий материал на основе полиуретана (ПУ) и измельченной коры пробкового дуба ПРОБКУР-В не обладает достаточной химстойкостью и экономичностью, что ограничивает область его использования. Расширить область его применения и удешевить материал позволяет использование смеси уретанового и бутадиен-нитрильного каучуков.

ПКМ, армированные волокнами, широко применяются в шинной промышленности. Для создания каркаса шин используют полиамидные (ПА) и полиэфирные (ПЭ) корды. Основным их недостатком является плохая адгезия к резине. Повышение адгезионной прочности достигается за счет их химической или физической обработки. Несмотря на большое количество работ в этой области до сих пор не найдены оптимальные условия обработки, позволяющие повысить адгезию корда к резине. В этой связи перспективным является использование низкотемпературной высокочастотной (ВЧ) плазменной обработки (ПО) корда, позволяющей отказаться от клеевого соединения, что приводит к ресурсосбережению за счет исключения стадий пропитки корда адгезивами и сушки.

Поэтому разработка и внедрение в производство резиновых изделий ресурсосберегающих технологий, основанных на использовании доступных материалов, а также интенсифицирующего действия ВЧ ПО текстильных кордов представляет научный и практический интерес.

Диссертационная работа выполнена по заданию Министерства образования РФ «Проведение в 2005-2010 гг. научных исследований по тематическому плану НИР п.1.5.01», в соответствии с ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» П-478 и П-729, ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России 2007-2012гг.». Шифр «2009-075.2-00-08-003».

Цель работы. Снижение энерго- и материалоемкости в технологиях получения резин многофункционального назначения с использованием древесных наполнителей и плазменного метода структурной модификации текстильных армирующих волокон.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- выявление закономерностей влияния природы и структуры полимерного связующего, типа сшивающего агента на свойства ПКМ (ПРОБКУР-N);
- исследование влияния типа, количества наполнителя и способа его введения в ПРОБКУР-N;
- исследование влияния природы пластификатора на свойства ПКМ;
- разработка технологии получения ПРОБКУР-N;
- расширение сферы использования ПРОБКУР-N в качестве прокладочного, герметизирующего, тепло-, звукоизоляционного и отделочного материала;
- исследование возможности переработки и повторного использования отходов от производства ПРОБКУР-N;
- исследование влияния низкотемпературной ВЧ плазменной обработки на ПА и ПЭ корды;
- нахождение оптимальных режимов ВЧ плазменной обработки для ПЭ и ПА кордов, при которых достигается наибольшее увеличение прочности связи резина-корд;
- исследование влияния обработки ВЧ плазмой на физическую и химическую структуру ПЭ и ПА волокон;
- разработка технологии обработки ВЧ плазмой текстильных кордов.

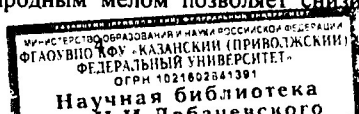
Научная новизна состоит в установлении зависимостей влияния химической структуры смеси уретанового и бутадиен-нитрильного каучуков, отверждающих агентов и наполнителей различной природы на технологические и эксплуатационные свойства резин на их основе. Доказано наличие кооперативного химического взаимодействия гидроксильных групп уретанового каучука и непредельных связей бутадиен-нитрильного каучука с изоцианатными группами полиизоцианата, используемого для формирования пространственной сетки в резинах.

Установлено, что использование смеси стеариновой и олеиновой кислот в соотношении 40:60 %, мас., соответственно, в качестве добавки комбинированного действия смеси уретанового и бутадиен-нитрильного каучуков, позволяет улучшить технологические параметры (снижает вязкость, величину крутящего момента, сокращает время вулканизации).

Показано, что использование низкотемпературной плазмы пониженного давления при обработке ПЭ и ПА кордов приводит к изменению химической и физической структуры модифицированных волокон, что повышает адгезию в системе резина-корд.

Практическая ценность. Разработана технология получения и выданы рекомендации по применению ПКМ ПРОБКУР-N на основе смеси уретанового и бутадиен-нитрильного каучуков, наполненного отходами деревообрабатывающих производств.

Расширена сфера использования ПРОБКУР-N в качестве прокладочного материала в двигателях внутреннего сгорания, химической аппаратуры, звуко-, тепло-, виброизоляционных материалов, отделочных конструкций, в качестве элементов обуви и мебели. Показано, что наполнение ПКМ древесными отходами и природным мелом позволяет снизить затраты на



сырье на 35 % при производстве 1 тонны ПРОБКУР-N. Установлено, что использование смеси стеариновой (Ст) и олеиновой кислот (Ол) (40:60 %, мас.) позволяет получить химически стойкий материал ПРОБКУР-N с улучшенными физико-механическими (увеличение прочности в 1,5 раза) и эксплуатационными показателями. Использование смеси Ст и Ол (40:60 %, мас.) в качестве добавки комбинированного действия позволяет снизить энергетические затраты на стадии переработки на 66 %, на стадии вулканизации и формования на 40 %. Показана возможность переработки и повторного использования отходов от производства ПРОБКУР-N.

Прокладочный материал ПРОБКУР-N апробирован с положительным результатом на ООО «Сити-Тайр» г. Казань.

Установлены оптимальные режимы ВЧ плазменной обработки ПЭ и ПА кордов, использование которой в системе резина–корд в шинах, позволяет в случае ПЭ корда повысить адгезионную прочность в 3,3 раза, в случае ПА корда в 1,5 раза. Разработана технология плазменной обработки текстильных кордов.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на научных конференциях: VII Межд. конф. по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия-2005» (Нижекамск, 2005), 11-й, 12-й Межд. конф. молодых ученых, студ. и асп. «Синтез, исследования свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» (Казань, 2005, 2008), XVI Менделеевском конкурсе-конф. молодых ученых (Уфа, 2006), Всерос. конф. асп. и студ. по приоритетному направлению «Рациональное природопользование» (Ярославль, 2006), III Всерос. науч. конф. с межд. участием «Физико-химия процессов переработки полимеров» (Иваново, 2006), IV Респ. школа студ. и асп. «Жить в XXI веке» (Казань, 2006), научно-практ. конф. студ. и асп. «Актуальные проблемы городского хозяйства и социальной сферы города» (Казань, 2006), II, III, IV, V Санкт-Петербургских конф. молодых учёных «Современные проблемы науки о полимерах» с межд. участием (Санкт-Петербург, 2006, 2007, 2008, 2009), IV, V Всерос. Казанской конф. «Наука о полимерах 21-му веку» (Москва, 2007, 2010), 41 и 42-й науч. конф. Чувашского гос. ун-та им. И.Н.Ульянова «Наука. Знание. Творчество» (Чебоксары, 2007), 12-й, 13-й Межд. конф. молодых ученых, студ. и асп. «Синтез, исследования свойств, модификация и переработка ВМС – IV, V Кирпичниковские чтения» (Казань, 2008, 2009), научно-практ. конф. студ. и асп. «Наука и инновации в решении актуальных проблем города» (Казань, 2008).

Данная работа была удостоена 2-х именных стипендий Мэра г. Казани (2006, 2008) и серебряной медалью на «X Московском межд. салоне инноваций и инвестиций» (Москва, 2010), отмечена грантом Правительства РТ «Алгарыш» (2009).

Публикации. Основные результаты работы опубликованы в 25 печатных трудах, в т. ч. в 4 статьях в журналах по перечню ВАК, 1 статье, 6 материалах конференций и 14 тезисов докладов.

Объем работы. Диссертация изложена на 180 страницах и состоит из введения, 4 глав, выводов и списка литературы, состоящего из 132 наименований, приложения. Работа иллюстрирована 109 рисунками и содержит 100 таблиц.

Автор приносит глубокую благодарность доценту Хусаинову А.Д. за помощь в определении направления исследования, проведении экспериментов и обсуждении результатов работы; д.х.н., профессору Забористову В.Н. за помощь в проведении исследований в рамках гранта Правительства РТ «Алгарыш» (2009); д.т.н., профессору Шаехову М.Ф. за помощь в проведении исследований по плазменной обработке.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1 включает в себя обзор периодической и патентной литературы по прокладочным материалам, в том числе резинопровковым. Обоснована возможность использования смеси уретанового и бутадиен-нитрильного каучуков в качестве полимерного связующего для создания ПКМ.

Рассмотрено современное состояние шинной промышленности, изложены проблемы адгезии текстильных кордов к резине. Описаны методы химической и физической модификации текстильных кордов. Показана эффективность модифицирующего действия низкотемпературной плазмы (НТП) на полимеры.

Аналитический обзор позволил сформулировать задачи диссертации.

Глава 2 - описание исходных материалов и методов исследования, используемых в работе. В качестве полимерного связующего использовалась смесь уретанового (СКУ-8ТБ) и бутадиен-нитрильного (СКН-26) каучуков. Структурирующим агентом служил полиизоцианат (ПИЦ) на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата. В качестве пластификатора использовался ЭДОС – смесь производных 1,3-диоксана. Ст и Ст.Ол были выбраны в качестве добавки комбинированного действия. Наполнители: измельченная кора пробкового дуба, древесная мука, мел.

В качестве резины каркаса шин использовалась смесь на основе изопренового (СКИ-3) и бутадиен- α -метилстирольного (СКМС-30АРКМ) каучуков, в качестве текстильных кордов применялись ПЭ и ПА корды. Разработанный пропиточный состав получен на основе 2,4-толуилендиизоцианата и тетрагидроксипропиленэтилендиамина - Лапрамол 294 (Л-294) ОАО «Нижнекамскнефтехим».

Глава 3 – ресурсосберегающая технология получения полимерного композиционного материала ПРОБКУР-N на основе древесного наполнителя.

Ранее на кафедре «Технология синтетического каучука» КГТУ был разработан материал на основе СКУ-8ТБ и коры пробкового дуба ПРОБКУР-В, используемый в качестве прокладок в двигателях внутреннего сгорания автомобилей УАЗ. С целью расширения спектра его применения, в т.ч. в качестве прокладок химической аппаратуры, объектом исследования послужили материалы на основе смеси СКУ и СКН (табл.1, рис.1). Перспективными износ- и гидроабразивостойкими материалами для

уплотнений и других деталей химического машиностроения являются СКУ. При использовании СКН в композиции повышается стойкость материала к набуханию в воде, моторном масле, бензине.

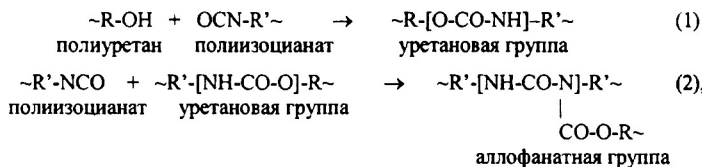
Таблица 1 – Рецептура и режимы получения ПРОБКУР-Н

Наименование	Мас. ч.	Режим	Время, мин.
Уретановый каучук	0 ÷ 100	пластикация	0 - 2
Бутадиен-нитрильный каучук	0 ÷ 100	пластикация	0 - 2
Добавка комбинированного действия	1 ÷ 10	смешение	2 - 3
Наполнитель (древесные отходы)	50 ÷ 350	смешение	3 - 12
Мел природный	10 ÷ 100	смешение	5 - 8
Оксид цинка	2,32 ÷ 5,68	смешение	8 - 9
Каптакс	0,39 ÷ 0,89	смешение	8 - 9
Сера	0,53 ÷ 1,87	смешение	12 - 13
Полиизоцианат	1 ÷ 25	смешение	13 - 14



Рисунок 1 – Блок-схема производства ПРОБКУР-Н

Первоначально в качестве структурирующего агента для СКУ и СКН использовался ПИЦ, содержащий в своем составе NCO-группы. При отверждении ПУ происходят преимущественно две основные реакции с участием изоцианатных групп: уретанообразование и аллофанатообразование:



где R – остаток ПУ, R' – остаток ПИЦ.

Взаимодействие СКН с ПИЦ протекает по двойным связям в 1,2-положении (рис.2) с образованием пространственной сетки.

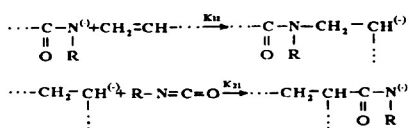


Рисунок 2 – Механизм взаимодействия ПИЦ с СКН по двойной связи в 1,2-положении

Протекание реакций взаимодействия СКУ, СКН и их смеси в оптимальном соотношении контролировалось методом ИКС по расходу NCO-групп ПИЦ по полосе поглощения 2270 см⁻¹, по исчезновению OH-групп СКУ (3346-3350 см⁻¹), транс-виниловых связей СКН (920 см⁻¹), а также по росту интенсивности полос поглощения в области 1724 см⁻¹, 1600 см⁻¹, которые соответствуют валентным колебаниям карбонила уретановой и мочевинной группам, соответственно (рис.3-5).

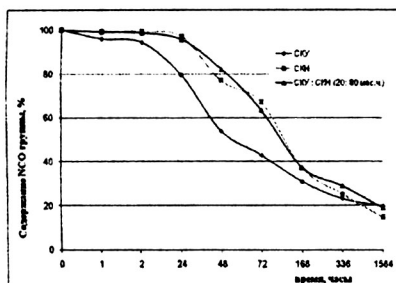


Рисунок 3 – Содержание NCO- групп в продуктах взаимодействия SCU, SKN и SCU:SKN (20:80 мас.ч.) с ПИЦ с течением времени при 20°C в соотношении 100:4 мас.ч.

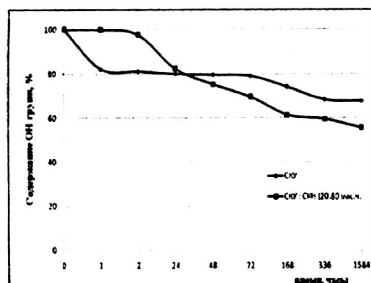


Рисунок 4 – Содержание OH- групп в продуктах взаимодействия SCU и SCU:SKN (20:80 мас.ч.) с ПИЦ с течением времени при 20°C в соотношении 100:4 мас.ч.

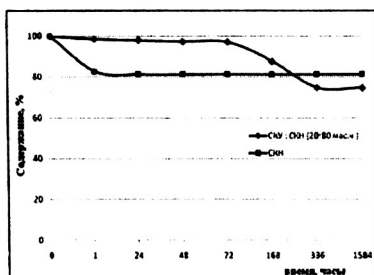


Рисунок 5 – Содержание двойных связей (920 см^{-1}) в продуктах взаимодействия SKN и SCU:SKN (20:80 мас.ч.) с ПИЦ с течением времени в соотношении 100:4 мас.ч.)

Очевидно, что при использовании ПИЦ в качестве вулканизирующего агента происходит взаимодействие как с непредельными связями SKN, так и с OH-группами SCU. Наблюдаемое неполное завершение реакций объясняется невысокой скоростью взаимодействия исходных компонентов при температуре испытания (20°C).

Константы скорости этих реакций в первые 4 часа взаимодействия, рассчитанные на основании данных

химического анализа по содержанию NCO-групп, указывают на более высокую скорость протекания процесса вулканизации смеси каучуков по сравнению с каждым из них в отдельности (табл.2).

Таким образом, установлено, что ПИЦ может являться сшивающим агентом SCU, SKN и смеси на их основе. Однако для целей достижения удовлетворительных прочностных показателей за счет формирования пространственной сетки, образованной взаимодействием NCO-групп с двойными связями в 1,2-положении SKN, недостаточно.

Таблица 2 – Константы скоростей реакций ПИЦ с каучуками

Взаимодействующие реагенты	К второго порядка, л/(моль·сек)
SCU + ПИЦ (100:4 мас.ч.)	$0,01 \cdot 10^{-4}$
SCU:SKN + ПИЦ (20:80:4 мас.ч.)	$0,6 \cdot 10^{-4}$
SKN + ПИЦ (100:4 мас.ч.)	$0,08 \cdot 10^{-4}$

В этой связи в качестве вулканизирующего агента для SKN была выбрана сера в сочетании с ПИЦ для SCU. Соотношение серной

вулканизирующей группы было определено методом ротатбельного композиционного планирования.

Было исследовано влияние соотношения каучуков, количества вулканизирующих агентов на комплекс физико-механических показателей ПКМ. С увеличением доли СКН растет прочность, стойкость к набуханию в различных средах. Соотношение СКУ:СКН (80:20) мас.ч. является оптимальным, вероятно, вследствие взаимно выгодного расположения макромолекул каучуков (рис.6).

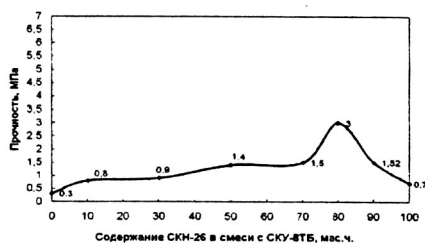


Рисунок 6 – Зависимость прочности ПКМ от содержания СКН в смеси с СКУ с использованием пробкового наполнителя 100 мас.ч. на 100 мас.ч. смеси каучуков

Условный диаметр пробковой крошки варьировался от 0,3 до 5 мм, количество наполнителя от 50 до 350 мас.ч. на 100 мас.ч. смеси каучуков (табл.3). Количество наполнителя до 250 мас.ч. позволяет использовать композицию в качестве прокладок в двигателях внутреннего сгорания и герметизирующего материала для химической аппаратуры. Наполнение 200 мас.ч. и выше дает возможность применять материал в

качестве шумо- и теплоизоляции, отделочного материала, прокладок для газовых сред.

Таблица 3 – Показатели ПКМ на основе смеси СКУ:СКН (20:80 мас.ч.)

Показатели	Наполнитель, мас.ч.						
	50	100	150	200	250	300	350
Гибкость при температуре 20±5°C	Нет трещин и разрывов						
Твердость по Шору А, усл.ед.	50	70	75	78	80	80	80
Плотность, кг/м³	780	700	670	635	600	610	655
Усл. прочность при растяжении, МПа	0,7	3,0	1,7	1,5	1,1	0,7	1,4
Восстанавливаемость после снятия давления (2,75±0,05)МПа, %, не менее	70	90	90	90	95	95	96
Степень набухания (выдержка в мот. масле 24 ч., 20±2°C), %	3±1	1±1	15±1	11±1	13±1	18±1	8±1
Степень набухания (выдержка в бензине 24 ч., 20±2°C), %	11±1	10±1	49±1	51±1	68±1	69±1	37±1
Козф. звукопоглощения	0,50	0,58	0,61	0,73	0,80	0,83	0,85
Козф. теплопроводности, Вт/(мК)	0,3	0,2	0,1	0,05	0,048	0,045	0,043
Козф. газопрон., м²/(Па*с) 25°C	2,9*10 ⁻¹⁷ (O₂); 0,8*10 ⁻¹⁷ (N₂); 23*10 ⁻¹⁷ (CO₂)						

В качестве альтернативы пробковому наполнителю использовалась древесная мука, сырьем для получения которой применяются кусковые отходы деревообрабатывающих производств (табл.4). Использование более мелкодисперсного наполнителя - древесной муки приводит к увеличению плотности, твердости и прочности ПКМ. Можно рекомендовать применение этого ПКМ в качестве отделочного материала в строительстве.

Таблица 4 - Сравнительные характеристики ПКМ с использованием различных соотношений наполнителя (250 мас.ч. на 100 мас.ч. смеси каучуков)

Показатели	Пробка : Древесная мука, %, мас.			
	100 : 0	70 : 30	50 : 50	0 : 100
Твердость по Шору А, усл. ед	80	83	74	84
Плотность, кг/м ³	600	858	777	957
Условная прочность при растяжении, МПа	1,1	2,0	1,4	2,1
Степень набухания в воде 24 ч., 20±2°C, %	2,4	6,8	15,8	16,5
Степень набухания в мот. масле 24 ч., 20±2°C, %	13,0	6,8	16,3	8,3
Степень набухания в бензине 24 ч., 20±2°C, %	68,0	15,7	23,0	13,2
Стойкость к действию агрес. сред (выдержка 24 ч. при 20±2°C), %: - серная кислота (10% р-р)	5,0	10,5	23,9	30,7
- едкий натр (10% р-р)	60,0	68,7	84,7	62,6

С целью повышения технологичности процесса и удешевления разрабатываемого материала исследовалась возможность дополнительного наполнения природным мелом. При использовании 30 мас.ч. мела прочность композиций наивысшая. По-видимому, при таком содержании мела поры и зазоры, образованные крупными частицами пробки, заполняются более мелкими частицами мела, уплотняя композицию в целом.

Первоначально для создания ПКМ использовался доступный пластификатор ЭДОС. Его применение было оправдано для материала ПРОБКУР-В, получаемого методом «холодной» вулканизации.

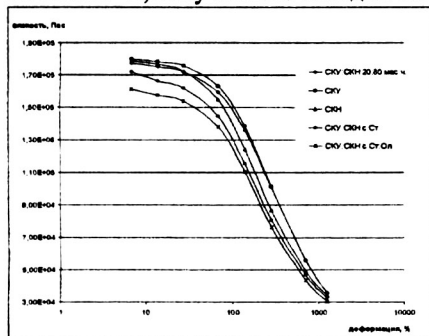


Рисунок 7 - Зависимость вязкости от деформации используемых в ПКМ СКУ, СКН, СКУ:СКН (20:80 мас.ч.) в условиях переработки при 60°C и 0,1 Гц

В отличие от ПРОБКУР-В для разрабатываемого ПКМ был применен метод «горячей» вулканизации при 151°C. ЭДОС начинает интенсивно терять массу уже при 80°C, разрыхляя структуру материала и уменьшая его прочность и стойкость к набуханию.

С целью снижения степени набухания ПКМ и получения более прочных материалов в качестве добавки комбинированного действия использовались Ст и Ст:Ол (40:60 %, масс). Наличие двойной связи в Ол предполагает

ее участие в реакции совулканизации.

При использовании смеси Ст:Ол (40:60 %, мас.) снижается вязкость смеси каучуков при переработке, что улучшает технологический процесс переработки и уменьшает расход энергии (рис.7). ПКМ, полученные с использованием смеси Ст:Ол в соотношении 40:60 %, мас., соответственно, имеют прочность при растяжении в 1,5 раза выше по сравнению с ПКМ с Ст. При этом значительно улучшается стойкость к набуханию в различных средах. За счет использования Ст:Ол существенно сокращаются

энергетические затраты на стадиях переработки и вулканизации. Как показано в работах Рахматуллиной А.П., эти эффекты обусловлены усилением поверхностно-активных свойств смеси кислот и связаны с их фундаментальными характеристиками, не зависящими от природы полимерных систем и технологических параметров (табл.5).

Таблица 5 – Сравнительные характеристики ПКМ

Показатели	Добавка (2,5 мас.ч. на 100 мас.ч. смеси каучуков)	
	Ст:Ол (40:60%, мас.)	Ст
Условная прочность при растяжении, МПа	2,1	1,4
Степень набухания в воде (24 ч., 20±2°C), %	1,9	2,4
Степень набухания в мот. масле (24 ч., 20±2°C), %	4,8	5,2
Степень набухания в бензине (24 ч., 20±2°C), %	8,0	9,2
Сжимаемость при 2,75±0,05МПа, в пределах, %	12	
Восстанавливаемость через 24 ч. после снятия давления (2,75±0,05)МПа, %	95	92

Данные прерывисто-контактной атомно-силовой микроскопии указывают на то, что использование Ст:Ол в области состава 40:60 %, мас. приводит к получению однородных резин, что обусловлено более равномерным распределением наполнителя (мела) в межмолекулярном пространстве полимерной матрицы (рис.8, 9).

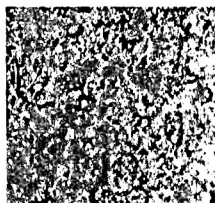


Рисунок 8 – Поверхность резины на основе SKU:SKN (20:80мас.ч.) с Ст, $\times 300$

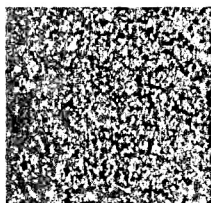


Рисунок 9 – Поверхность резины на основе SKU:SKN (20:80мас.ч.) с Ст:Ол (40:60%,мас.), $\times 300$

Таблица 6 - Рецепттура ПРОБКУР-N

Ингредиент	Содержание, мас.ч.
СКУ	20
СКН	80
Ст:Ол (40:60%, мас.)	2,5
Оксид цинка	5,68
Каптакс	0,74
Сера	1,87
ПИЦ	4
Мел	30
Отходы пробки	250

Таким образом, оптимальная рецептура получения ПРОБКУР-N, используемого в качестве прокладочного материала в автомобильной промышленности, и его свойства представлены в табл. 6,7.

Разработанная технология получения ПРОБКУР-N с использованием Ст:Ол (40:60 %, мас.) в качестве добавки комбинированного действия отличается ресурсосбережением по сырью на 35 % по сравнению с ненаполненным ПКМ и энергетическим затратам на 66 % на стадии смешения и на 40 % при вулканизации и формовании (табл.8).

Таблица 7– Характеристики прокладочного материала ПРОБКУР-N

Показатели	Норма, ТУ 2549-001- 21109211-95	ПРОБКУР- В	ПРОБКУР- N	ПРОБКУР- N*
Время формования, мин	-	-	30	30±50
Температура формования, °С	-	-	151	151
Твердость по Шору А, усл. ед	70 ± 15	80 ± 5	70 ± 5	85
Плотность, кг/м ³	400÷800	600÷800	400÷700	700÷800
Усл. прочн. при растяжении, МПа	0,49	0,80	2,10	1,30
Работа при температуре, °С	-45 + 120	-45 + 120	-45 + 250	-45 + 250
Степень набухания в мот. масле 24 ч. при 20±2°С, %	0 + 45	15	4 ± 1	6 ± 1
Степень набухания в бензине 24ч. при 20±2°С, %	0 + 70	20	7 ± 1	10 ± 1
Стойкость к действию агр. сред (выдержка 24 ч. при 20±2°С в 10% р-ре), %:- серная кислота; - едкий натр	0 ± 15	-	5 ± 1 60 ± 1	15 ± 1 70 ± 1
Сжимаемость при давлении (2,75±0,05) МПа, в пределах, %	14±6	14	11	10
Отн. деф. сжатия через 72 ч. после снятия давл. (2,75±0,05) МПа, %	70	-	4	3
Восстановливаемость через 24 ч. после снятия давления (2,75±0,05)МПа, %	80	80	95	85
Стойкость к термическому старению в воздухе при 125°С, 72 ч.: - изменение деформации, % - гибкость	±35 Без трещин и разрывов	±35 Нет трещин и разрывов	-30 Нет трещин и разрывов	-35 Нет трещин и разрывов
Стойкость в ненапряженном состоянии (мот. масло, 125°С, 72ч.) - изменение объема, % - гибкость	±8 Без трещин и разрывов	±8 Без трещин и разрывов	-3 Нет трещин и разрывов	-5 Нет трещин и разрывов

* Прессованный ПКМ из 100 % содержания отходов.

Таблица 8 - Экономия по энергозатратам на производство 1 тонны материала ПРОБКУР-N при использовании Ст и Ст:Ол (40:60%, мас.)

Статья затрат	Добавка комбинированного действия						Экономия
	Ст			Ст:Ол (40:60 %, мас.)			
	Время мин	К-во кВт-ч	Сумма тыс.руб.	Время мин	К-во кВт-ч	Сумма тыс.руб.	
Смещение	15	0,38	0,85	10	0,25	0,56	66
Вулканизация	50	5.80	12.94	30	3.50	7.81	40

Таблица 9 – Экономия по сырью и энергозатратам на производство 1 тонны ПРОБКУР-N по сравнению с производством ПРОБКУР-В

Статья затрат	ПРОБКУР-В	ПРОБКУР-N	Экономия
	Сумма, тыс. руб.		%
Сырье на производство 1 т материала	93,6	57,16	39
Энергозатраты на производство 1 т материала (стадия формования)	10,41	7,81	25

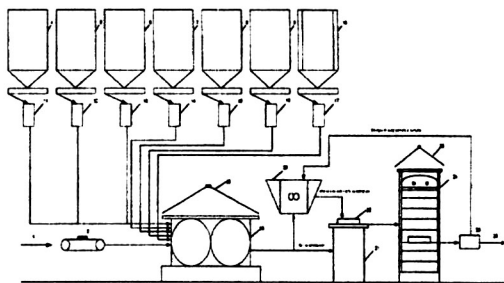


Рисунок 10 - Технологическая схема производства ПРОБКУР-Н
 1 - склад; 2 - ленточный транспортер;
 3 - каучук; 4,5,6,7,8,9 - расходные емкости для ингредиентов;
 10 - расходная емкость (ПИЦ),
 11+17 - автоматические весы;
 18,23 - вытяжная вентиляция;
 19 - смесительные вальцы;
 20 - дробилка; 21 - стол для пресс-форм;
 23 - пресс-форма;
 24 - электропресс; 25 - вырубка готовых изделий; 26 - складирование

Разработана технологическая схема получения многофункционального материала ПРОБКУР-Н (рис.10).

Таким образом, выявлена возможность переработки и до 100% утилизации отходов производства ПРОБКУР-Н в целевой материал с сохранением основных показателей, соответствующих нормам для прокладочных материалов, что приводит к экономии сырья и снижению экологической нагрузки на окружающую среду.

Прокладочный материал ПРОБКУР-Н апробирован с положительным результатом на ООО «Сити-Тайр» г. Казань.

Глава 4 - влияние плазменной обработки на адгезию ПЭ и ПА кордов к резине.

Развивая проблему использования изоцианатных соединений в качестве компонентов резин, следующим этапом исследования была разработка изоцианатсодержащих адгезивов взамен клея Лейконат для крепления текстильных кордов к резине в шинах. Несмотря на высокие адгезионные качества, его производство в России отсутствует. Для увеличения адгезии резины с ПЭ и ПА кордами были разработаны клеи на основе продуктов взаимодействия изоцианатов с азотсодержащим полиэфиром Л-294 (рис.11).

Уровень прочностных свойств в системе резина-корд с использованием таких адгезивов оказался недостаточным (табл.10). Повысить показатели удалось при использовании ПО кордов. В дальнейшем от пропитки растворами адгезивов было решено отказаться из-за их токсичности, экологической опасности и недостаточно высоких показателей.

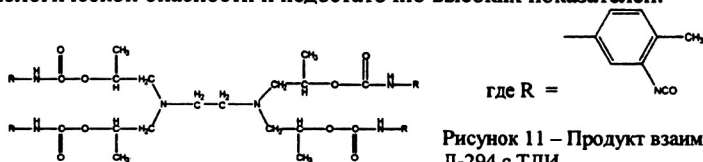


Рисунок 11 – Продукт взаимодействия Л-294 с ТДИ

Опираясь на необходимость разработки экологичных и ресурсосберегающих технологий производства резиновых изделий, следующим этапом было использование ПО кордов при производстве шинных резин.

Таблица 10 – Влияние типа модификации на прочность системы резина-корд

Модификация	Прочность (Н-метод), Н	
	ПЭ	ПА
Контрольный образец	11,7	24,0
Химически пропитанный Л-294:ТДИ (1:8 мол.)	15,0	24,5
ПО: J=0,5 А; U=1,75 кВ; P=26,6 Па; G _{Ar} =0,04 г/с; τ=5 мин	23,0	28,0

НТП в настоящее время используется для решения не только научных, но и производственных задач.

По сравнению с традиционными химико-технологическими процессами плазменные процессы не требуют использования каких-либо жидких растворов (потенциально являются экологически чистыми), а также являются существенно менее энергоемкими.

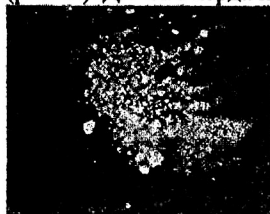
Варьируемыми величинами в процессе ПО выступали напряжение (U) 2÷7 кВ, время обработки (τ) 1÷7 мин., ток (J) 0,3÷0,7 А, в качестве плазмообразующего газа использовались аргон, смесь аргона с воздухом 70:30% и азот. Определены режимы ПО, обеспечивающие наилучшую адгезию системы резина-корд (табл.11).

Таблица 11 – Оптимальные режимы ПО для ПЭ и ПА кордов

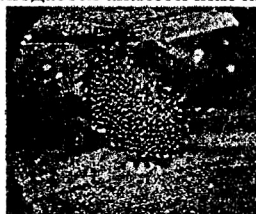
Режим плазменной обработки	Прочность связи резина-корд, Н	
	ПЭ	ПА
Образец без обработки	11	24
J=0,5А; U=2 кВ; P=26,6 Па; G _{Ar} =0,04 г/с; τ=3 мин	38	-
J=0,5А; U=2 кВ; P=26,6 Па; G _{N2} =0,04 г/с; τ=3 мин	-	36

Также оценено изменение характера термогравиметрических кривых методом ТГА и тепловых эффектов методом ДСК. Очевидно, что наибольшее воздействие ПО оказывает на показатель адгезии.

Существенный рост прочности связи резины с кордом может быть вызван увеличением площади контакта вследствие ПО. На микрофотографиях среза поверхности резины с кордом выявлено лучшее затекание резины в волокна ПЭ, обработанные плазмой, по сравнению с необработанным образцом (рис.12). Для ПА корда наблюдается аналогичная картина.



а



б

Рисунок 12 – Срез завулканизированной резины с ПЭ кордом (125^х):

а – ПЭ, необработанный плазмой; б – ПЭ, обработанный плазмой при U=2кВ, J=0,5А, τ=3 мин, P=26,6 Па, G_{Ar}=0,04 г/с плазмообразующий газ-аргон

Вследствие того, что ПО включает ряд процессов, приводящих к изменению не только физических свойств волокон, но и к трансформации химического состава и структуры поверхностного слоя, целью исследования являлось определение влияния ПО на изменение химического состава и строения образцов ПЭ и ПА.

ИК-спектр исходного ПЭ волокна (рис.13) имеет полосы поглощения в области 1710 см^{-1} (-C=O), 1442 см^{-1} (ароматическое кольцо), несколько пиков в области $1098\text{-}1340\text{ см}^{-1}$ (-O-). Наибольшие изменения ИК-спектров ПЭ видны при обработке его в среде аргона (рис.13). Произошло некоторое смещение основных полос, характерных для ПЭ. Появились пики в области $1450\text{-}1630\text{ см}^{-1}$, которые можно отнести к кетонам или дикетонам (>C=O) по сравнению с необработанным ПЭ кордом. По-видимому, в процессе ПО на поверхности волокна возникают свободные радикалы, которые в дальнейшем при выгрузке волокна из плазмотрона взаимодействуют с кислородом воздуха, в результате чего на поверхности образца появляются дополнительные функциональные >C=O группы, которые зарегистрированы методом ИК-спектроскопии.

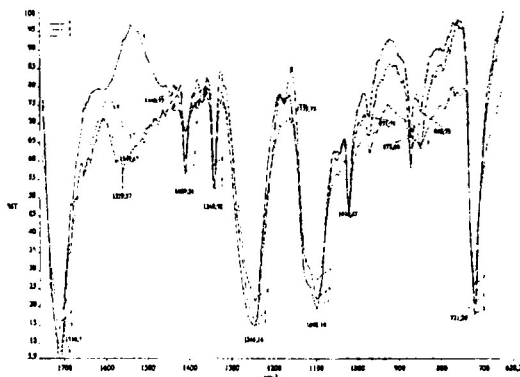


Рисунок 13 – ИК-спектр ПЭ волокна: 1 – контрольный образец; 2 – образец снят в день ПО при $J=0,5\text{ А}$; $U=2\text{ кВ}$; $P=26,6\text{ Па}$; $G_A=0,04\text{ г/с}$; $\tau=3\text{ мин}$; 3 – образец снят через 2 месяца после ПО при $J=0,5\text{ А}$; $U=2\text{ кВ}$; $P=26,6\text{ Па}$; $G_A=0,04\text{ г/с}$; $\tau=3\text{ мин}$

С целью исследования возможности дальнейших химических превращений плазмообработанного ПЭ были сняты ИК-спектры образцов через два месяца после ПО (рис.13). В основном вид ИК-спектра не изменился за исключением полос в области $1450\text{-}1630\text{ см}^{-1}$, что указывает на незначительные дальнейшие химические превращения обработанного ПЭ.

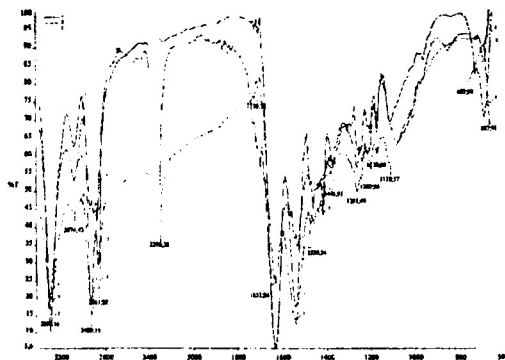


Рисунок 14 – ИК-спектр ПА волокна: 1 – контрольный образец; 2 – образец снят в день ПО при $J=0,5\text{ А}$; $U=2\text{ кВ}$; $P=26,6\text{ Па}$; $G_{N2}=0,04\text{ г/с}$; $\tau=3\text{ мин}$; 3 – образец снят через 2 месяца после ПО при $J=0,5\text{ А}$; $U=2\text{ кВ}$; $P=26,6\text{ Па}$; $G_{N2}=0,04\text{ г/с}$; $\tau=3\text{ мин}$

ИК-спектр ПА волокна имеет полосы 3299 см^{-1} (NH-), в области $2868\text{-}2932\text{ см}^{-1}$ (углеводородный скелет C-H), 1632 см^{-1} (CONH-), 1543 см^{-1} (-C(O)-), 1446 см^{-1} и 1415 см^{-1} (CN), 1377 см^{-1} (CH_3), $1100\text{-}1150\text{ см}^{-1}$ и $600\text{-}750\text{ см}^{-1}$ (NH_2) (рис.14).

Наибольшие изменения в ИК-спектрах обработанных волокон ПА произошли в среде азота. При этом вид спектров сохраняется, однако, наблюдается некоторое смещение полос поглощения, ответственных за углеводородные фрагменты, в области 1260-1462 см⁻¹. Возможно, в этих условиях происходит некоторая деструкция углеводородной цепи ПА.

ПО, наряду с физическими изменениями поверхности обрабатываемого полимера, приводит к некоторой трансформации химической природы материала, в частности появлению функциональных группировок, повышающих полярность системы. Очевидно, что такие изменения в структуре полимера должны привести в первую очередь к изменению адгезионных характеристик обрабатываемых материалов. В процессе ПО наблюдается незначительное снижение массы исследуемых волокон, ухудшение их прочности, утоньшение нити ПА корда, что, в общем, не сказывается на адгезии с резиной.

Таким образом, под действием активных частиц плазмы происходит эффективная модификация поверхностного слоя волокон, приводящая к образованию дополнительных функциональных групп, повышению смачиваемости (табл.12) и адгезионных свойств.

При выявлении устойчивости эффекта ПО установлено, что с течением времени эффект особенно у ПЭ ослабевает (рис.15). Усилить его возможно за счет изменения параметров плазмы. Однако, учитывая вероятность деструкции образцов под действием ПО, а также экономические факторы, для практических целей можно рекомендовать использование обработанных текстильных кордов в течение первых 5 суток после их модификации.

Таблица 12 - Влияние ПО на гигроскопические свойства волокон

Режим обработки	Смачиваемость, с.		Водопоглощение, %	
	ПЭ	ПА	ПЭ	ПА
Без обработки	3,0	6,0	25,4	23,2
J=0,5А; U=2кВ; P=26,6Па; G _А =0,04г/с; τ=3мин	1,0	-	31,0	-
J=0,5А; U=2 кВ; P=26,6Па; G _А =0,04г/с; τ=3 мин	-	1,0	-	35,8

Определена возможность исключения стадий пропитки химически и экологически опасными адгезивами, сушки ПЭ и ПА кордов за счет использования низкотемпературной

плазмы ВЧ разряда пониженного давления.

Одним из вариантов использования ПО является модификация корда непосредственно на текстильном производстве (рис.16). Другой способ – внедрение плазменной установки на шинном производстве. Не исключается возможность комбинированной модификации ПЭ и ПА кордов с помощью пропитки и ПО.

Таким образом, ПО текстильных кордов позволяет интенсифицировать ряд технологических процессов, снизить экологическую опасность производства и обеспечить получение кордов с повышенной конкурентоспособностью на внутреннем и внешнем рынках.

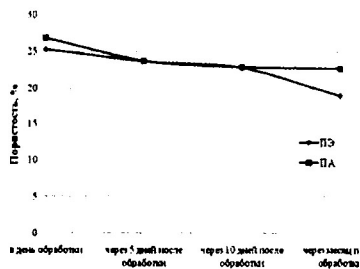


Рисунок 15 - Влияние времени выдержки после ПО текстильных корда на пористость (ПО в оптимальных режимах)

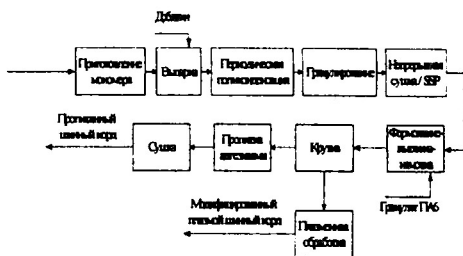


Рисунок 16 – Блок-схема производства ПА шинного корда

ВЫВОДЫ

1. Разработана ресурсосберегающая технология производства многофункционального резинопробкового материала на основе смеси уретанового и бутадиен-нитрильного каучуков, наполненного древесными отходами ПРОБКУР-N. Применение древесных отходов в композиции позволяет снизить затраты на сырье на 35 % по сравнению с наполненным аналогом и на 39 % по сравнению с традиционно используемым ПРОБКУР-B без бутадиен-нитрильного каучука при производстве 1 тонны материала.

2. Экспериментально доказано наличие кооперативного химического взаимодействия гидроксильных групп уретанового и неопределенных связей бутадиен-нитрильного каучуков с изоцианатными группами полиизоцианата, используемого для формирования пространственной сетки в резинах.

3. Варьирование рецептурными параметрами материала, в основном содержанием древесного наполнителя, обуславливает многофункциональность использования ПРОБКУР-N. Наполнение от 50 до 250 мас.ч. на 100 мас.ч. смеси каучуков дает возможность применения его в качестве прокладок для двигателей внутреннего сгорания автомобилей, для химической аппаратуры и машин переработки полимерных материалов, работающих в жестких условиях эксплуатации, введение отходов пробки в количестве от 200 до 350 мас.ч. позволяет использовать ПРОБКУР-N для изготовления теплоизоляционных, звукопоглощающих материалов, отделочных конструкций в строительстве, элементов мебели и обуви.

4. Установлено, что использование в качестве добавки комбинированного действия смеси стеариновой и олеиновой кислот (40:60 %, мас.) взамен стеариновой кислоты позволяет получить химически стойкий материал с увеличением прочностного показателя в 1,5 раза, а также снизить энергетические затраты на стадиях переработки на 66 %, вулканизации и формования на 40 %.

5. Показана возможность переработки и до 100 % утилизации отходов производства ПРОБКУР-N в целевой материал с сохранением основных показателей, соответствующих нормам для прокладочных материалов, что

приводит к экономии сырья и снижению экологической нагрузки на окружающую среду. Прокладочный материал ПРОБКУР-N апробирован с положительным результатом на ООО «Сити-Тайр» г. Казань.

6. Определены оптимальные режимы плазменной модификации полиэфирного и полиамидного кордов (для полиэфирного корда: $J=0,5$ А; $U=2$ кВ; $P=26,6$ Па; $G=0,04$ г/с; $\tau=3$ мин; плазмообразующий газ – аргон; для полиамидного: $J=0,5$ А; $U=2$ кВ; $P=26,6$ Па; $G=0,04$ г/с; $\tau=3$ мин; азот), способствующие активации их поверхности и приданию поверхности гидрофильных свойств.

7. Увеличение площади контакта резина-корд в результате плазменной обработки, оцененных методом оптической микроскопии, а также образование новых полярных группировок на поверхности корда, подтвержденное методом ИКС приводит к повышению адгезионных показателей в системе резина-корд для полиэфирного корда в 3,3 раза, для полиамидного в 1,5 раза.

8. Методом прерывисто-контактной атомно-силовой микроскопии показано, что полиэфирный корд, вследствие более разрозненной структуры, при плазменной обработке подвергается большему разрыхлению, чем полиамидный корд. Поэтому адгезия резины к плазменно-обработанному полиэфирному корду выше по сравнению с полиамидным кордом.

9. Установлена устойчивость эффекта плазменной обработки полиэфирного и полиамидного кордов. Показано, что эффект плазменной обработки с течением времени ослабевает. Для практических целей рекомендуется использовать обработанные текстильные корды в течение первых 5 суток после их модификации на производстве кордов, либо внедрять мобильную плазменную установку на шинном производстве. Разработана блок-схема технологического процесса получения полиэфирного и полиамидных кордов с использованием плазменной обработки, позволяющая исключить стадии пропитки химически опасными адгезивами и сушки.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах.

Статьи, опубликованные в изданиях, рекомендованных ВАК РФ для размещения материалов диссертации

1. Фазылова, Д.И. Механизм совместного структурирования уретанового и нитрильного каучуков для получения композиционного прокладочного материала / Д.И. Фазылова, А.Д. Хусаинов, Л.А. Зенитова // Вестник Казанского технологического университета. – 2006. – №2. – С. 120-128.

2. Фазылова, Д. И. Уретановые адгезивы на основе продукции ОАО «Казанского завода СК» / Д.И. Фазылова, Л.А. Зенитова, Ф.М. Палютин // Вестник Казанского технологического университета. – 2006. – №2 – С. 176-179.

3. Фазылова, Д.И. Полимерный композиционный материал на основе смеси уретанового и бутадиен-нитрильного каучуков / Д.И. Фазылова, А.Д. Хусаинов, Л.А. Зенитова // Каучук и резина. – 2007. – №1. – С. 32-35.

4. Фазылова, Д.И. Использование ВЧ-плазменной обработки для увеличения адгезии бесклеевой связи резина-текстильный корд / Д.И. Фазылова,

Тезисы и материалы докладов научных конференций

5. Фазылова, Д.И. Композиционный материал на основе нитрильного и уретанового каучуков, наполненного измельченной корой пробкового дуба / Д.И. Фазылова, А.Д. Хусаинов // Мат. 11-й Межд. конф. студ. и асп. «Синтез, исследования свойств, модификация и переработка ВМС». Казань, 2005. – С. 208.

6. Фазылова, Д.И. Прокладочный материал на основе смеси бутадиен-нитрильного и уретанового каучука / Д.И. Фазылова, А.Д. Хусаинов, Л.А. Зенитова // Мат. VII Межд. конф. «Нефтехимия-2005». Нижнекамск, 2005. – С. 92-93.

7. Фазылова, Д.И. Механизм совместного структурирования уретанового и нитрильного каучуков для получения композиционного прокладочного материала / Д.И. Фазылова, А.Д. Хусаинов, Л.А. Зенитова // Тез. докл. II Санкт-Петербургской конф. молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах». Санкт-Петербург, 2006. – С. 111.

8. Фазылова, Д.И. Механизм совместного структурирования уретанового и нитрильного каучуков для получения композиционного прокладочного материала // Тез. докл. XVI Менделеевского конкурса-конференции молодых ученых. Уфа, 2006. – С. 117.

9. Фазылова, Д.И. Композиционный материал на основе смеси нитрильного и уретанового каучуков, наполненного измельченной корой пробкового дуба / Д.И. Фазылова, А.Д. Хусаинов, Л.А. Зенитова // Сб. трудов 40 науч. студ. конф. Чувашского гос. ун-та им. И.Н. Ульянова «Наука. Знание. Творчество». Чебоксары, 2006. – С. 261-262.

10. Фазылова, Д.И. Механизм совместного структурирования уретанового и нитрильного каучуков для получения композиционного прокладочного материала / Д.И. Фазылова, Л.А. Зенитова // IV Респ. школа студ. и асп. «Жить в XXI веке». Казань, 2006. – С. 69-71.

11. Фазылова, Д.И. Композиционный прокладочный материал на основе отходов ортопедических производств // Мат. Всерос. конф. асп. и студ. по приоритетному направлению «Рациональное природопользование». Ярославль, 2006. – С. 188-192.

12. Фазылова, Д.И. Адгезивы на основе изоцианатсодержащих соединений для шинной промышленности / Д.И. Фазылова, Л.А. Зенитова, А.Д. Хусаинов // Тез. докл. III Всерос. науч. конф. (с международным участием) «Физико-химия процессов переработки полимеров». Иваново, 2006. – С. 129-130.

13. Фазылова, Д.И. Получение композиционного прокладочного материала на основе смеси уретанового и нитрильного каучуков / Д.И. Фазылова, Л.А. Зенитова // Тез. докл. VII Всерос. научно-практической конф. студ. и асп. «Химия и химическая технология в XXI веке». Томск, 2006. – С. 109.

14. Фазылова, Д.И. Изоцианатсодержащие адгезивы / Д.И. Фазылова, А.Д. Хусаинов, Л.А. Зенитова // Тез. докл. IV Всерос. Каргинской конф. «Наука о полимерах 21-му веку». Москва, 2007. – С. 291.

15. Фазылова, Д.И. Исследование изоцианатсодержащих соединений в качестве адгезивов для шинной промышленности / Д.И. Фазылова, А.Д. Хусаинов, Л.А. Зенитова // Тез. докл. III Санкт-Петербургской конф. молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах». Санкт-Петербург, 2007. – С. 134.

16. Фазылова, Д.И. Использование изоцианатсодержащих продуктов в качестве адгезивов для шинной промышленности / Д.И. Фазылова, Л.А. Зенитова // Сб. трудов 41 науч. студ. конф. Чувашского гос. университета им. И.Н.Ульянова «Наука. Знание. Творчество». Чебоксары, 2007. – С. 272-273.

17. Фазылова, Д.И. Механизм совместного структурирования уретанового и нитрильного каучуков для получения композиционного материала // Мат. научно-практ. конф. студ. и асп. «Актуальные проблемы городского хозяйства и социальной сферы города». Казань, 2006. – С. 40-43.

18. Fazylova D.I. Waste wood use as rubber extender for receiving of polyurethane composite materials / D.I. Fazylova, L.A. Zenitova, A.D. Husainov // 4th Saint-Petersburg Young Scientists Conf. (with int. participation) "Modern problems of polymer science". Saint-Petersburg, 2008. – P. 113.

19. Фазылова, Д.И. Разработка технологии получения наполненных полиуретановых композиций / Д.И. Фазылова, М. Барышникова, А.Д. Хусаинов // Сб. трудов 42 науч. студ. конф. Чувашского гос. ун-та им. И.Н.Ульянова «Наука. Знание. Творчество». Чебоксары, 2008. – С. 258.

20. Фазылова, Д.И. Резинопробковый материал многофункционального назначения / Д.И. Фазылова, А.Д. Хусаинов, Л.А. Зенитова // Тез. докл. 12-й Межд. конф. молодых ученых, студ. и асп. «Синтез, исследования свойств, модификация и переработка ВМС – IV Кирпичниковские чтения». Казань, 2008. – С. 163.

21. Фазылова, Д.И. Полимерные композиционные материалы автомобильного назначения на основе полиуретанов // Мат. конф. студ. и асп. «Наука и инновации в решении актуальных проблем города». Казань, 2008. – С. 26-27.

22. Fazylova D.I. Multifunctional composite material / D.I. Fazylova, L.A. Zenitova, A.D. Husainov // 5th Saint-Petersburg Young Scientists Conf. (with int. participation) "Modern problems of polymer science". Saint-Petersburg, 2009. – P. 91.

23. Фазылова, Д.И. Полиуретановые композиции / Д.И. Фазылова, А.Д. Хусаинов, Л.А. Зенитова // Тез. докл. 13-й Межд. конф. молодых ученых, студ. и асп. «Синтез, исследования свойств, модификация и переработка ВМС – V Кирпичниковские чтения». Казань, 2009. – С. 306.

24. Фазылова, Д.И. Активация ВЧ плазменной обработкой полиэфирного и полиамидного кордов с целью увеличения адгезионной прочности резина – корд / Д.И. Фазылова, А.Д. Хусаинов, Л.А. Зенитова // Тез. докл. V Всерос. Каргинской конф. «Полимеры 2010». Москва, 2010. – С. 619.

25. Фазылова, Д.И. Использование отходов для создания новых полиуретановых композиционных материалов / Д.И. Фазылова, А.Д. Хусаинов, Л.А. Зенитова, А.П. Рахматуллина // Все материалы. Энциклопедический справочник. - 2010. – №6. – С. 12-17.

Сонскатель

Д.И. Фазылова

Д.И. Фазылова

Заказ № 462

Тираж 100 экз.

Офсетная лаборатория КГТУ

420015, Казань, К.Маркса, 68